

OVERSIGT OVER DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKABS
FORHANDLINGER. 1904. N^o 1

SUR LA CRYOLITHIONITE, ESPÈCE MINÉRALE NOUVELLE

PAR

N.-V. USSING

(COMMUNICATION FAITE DANS LA SÉANCE DU 13 NOVEMBRE 1903¹)

Dans le printemps de 1903, M. J. THOMSEN m'a envoyé, pour le faire déterminer, un gros morceau d'un minéral presque limpide qui se trouvait renfermé dans un grand bloc de cryolite. Le minéral en question avait été découvert par M. E.-F. EDWARDS, ingénieur en chef des Mines de Cryolite d'Iviglut (Groenland). Un examen préalable ayant suffi pour constater qu'on avait affaire à une espèce minérale nouvelle et qui était riche en lithium, M. THOMSEN a fait recueillir, pendant l'été 1903, des quantités très considérables de ce minéral. J'ai donc eu à ma disposition des matériaux en abondance.

J'ai attribué au minéral nouveau le nom de *cryolithionite*, proposé par M. THOMSEN, cette dénomination ayant l'avantage de tenir compte à la fois des ressemblances qui le rattachent à la cryolite et de sa teneur considérable en lithium.

Forme cristalline.

La cryolithionite est *cubique*; elle se présente en gros cristaux qui ont la forme du dodécaèdre rhomboïdal. Ces dodécaèdres atteignent parfois 17 cm de diamètre; la plupart

¹ V. le *Bulletin* de l'année 1903, p. VIII.

des cristaux, observés jusqu'à présent, ont des diamètres variant de 5 à 12 cm. Les cristaux sont toujours complètement enveloppés par la cryolite et présentent le plus souvent des contours hexagonaux, mais les faces sont rugueuses et les cristaux ne sont pas mesurables au goniomètre. Examinée en lames minces, à l'aide du microscope polarisant, la zone de contact de la cryolithionite et de la cryolite se montre souvent comme constituée par un enchevêtrement des deux minéraux.

La cryolithionite présente des clivages marqués suivant le dodécaèdre (110). Il est possible d'obtenir des clivages donnant des reflets d'une netteté parfaite; l'angle des clivages est de $60^{\circ}0'$.

La cryolite qui moule les gros cristaux de la cryolithionite, est très largement cristallisée; je n'ai pas pu trouver de loi pour l'orientation réciproque des deux minéraux.

Propriétés optiques. Inclusions.

La cryolithionite est incolore et parfaitement transparente sous une faible épaisseur; examinée entre les nicols croisés elle se montre *rigoureusement isotrope*.

L'indice de réfraction est très peu élevé. Au moyen d'un prisme de cryolithionite dont l'angle était de $50^{\circ}55\frac{1}{4}'$ j'ai obtenu les valeurs suivantes

Rouge (Li) ...	ⁿ 1,3382
Jaune (Na) ...	1,3395
Vert (Tl) ...	1,3408.

La réfringence est donc voisine de celle de l'eau ($n = 1,336$) et sensiblement plus faible que celle de la cryolite ($n_m = 1,364$ d'après M. KRENNER). La poussière de la cryolithionite, immergée dans l'eau, est par suite à peu près invisible.

L'examen microscopique montre, dans la cryolithionite, d'assez nombreuses inclusions incolores. Elles ont des formes très variables et irrégulières et sont réparties sans aucun ordre.

Elles contiennent chacune une grande bulle de gaz entourée d'un peu de liquide qui semble être de l'eau. Les bulles atteignent jusqu'à 0,2 mm de diamètre. Le liquide est difficile à observer, son indice de réfraction ne différant guère de celui du minéral. Quelquefois j'ai observé dans ce liquide de très petits cubes incolores; je suppose que ces cubes sont formés de cryolithionite cristallisée à une basse température (v. ci-dessous).

Outre les inclusions gazeuses et liquides, la cryolithionite contient toujours un peu de cryolite disséminée en petites parcelles de forme irrégulière à travers les cristaux. Observées en plaques minces, ces inclusions de cryolite présentent souvent une orientation constante dans une partie considérable de la plaque; il en résulte une sorte de texture micropegmatique. Les phénomènes en question s'observent surtout dans la zone extérieure des cristaux de cryolithionite; dans la région centrale de ces cristaux la cryolite ne se trouve qu'en très faible quantité; toutefois, il convient de faire remarquer que je n'ai pas trouvé de plaque mince de cryolithionite absolument dépourvue d'inclusions de cryolite.

Densité. Dureté.

Pour la détermination de la densité j'avais choisi au microscope quelques grains purs (c'est-à-dire aussi pauvres en inclusions de cryolite et en inclusions gazeuses que possible). La densité de ces grains, déterminée à l'aide de l'iode de méthylène, a été trouvée égale à 2,777—2,778.

En vue d'une comparaison, j'ai déterminé, par le même procédé, la densité de la *cryolite* pure, et j'ai trouvé pour de petits cristaux absolument limpides la valeur de 2,977. La cryolite ordinaire a une densité un peu inférieure, parce qu'elle contient de nombreuses inclusions gazeuses (un fragment m'a donné la valeur de 2,966).

La dureté de la cryolithionite est comprise entre 2,5 et 3.

Composition chimique.

Les analyses de la cryolithionite, indiquées dans le tableau ci-dessous, ont été faites par M. CHR. CHRISTENSEN. La première colonne (I) donne les résultats obtenus pour un échantillon de cryolithionite qui avait semblé pur à l'examen macroscopique; cependant il résulte de l'examen microscopique que la substance analysée contient de la cryolite. La seconde analyse (II) donne la composition d'une substance presque absolument pure, obtenue de la cryolithionite ordinaire par procédé mécanique. La méthode employée a été la suivante. J'ai choisi des morceaux de cryolithionite aussi limpides que possible. Après une pulvérisation grossière j'en ai obtenu par tamisage une poudre calibrée (diamètres des grains de 0,6 à 0,7 mm). Cette poudre m'a donné, après séparation opérée à l'aide de l'iode de méthylène dans un entonnoir de séparation (modèle BRÖGGER), les produits fractionnés suivants:

	Poids	Densité
1 ^{ère} fraction	1,6 g	> 2,798
2 ^e "	0,2 "	2,780—2,798
3 ^e "	6,1 "	2,767—2,780
4 ^e "	0,3 "	< 2,767
	8,2 g	

Au microscope, on voit que tous les grains, tombés dans un liquide d'une densité de 2,780, contiennent des inclusions biréfringentes (c'est-à-dire de la cryolite), tandis que les grains d'une densité inférieure à 2,767 sont mêlés avec un peu de quartz. Le produit dont la densité variait de 2,767 à 2,780 consiste en cryolithionite à peu près pure. Cependant, la pureté n'est pas encore absolue: un petit nombre des grains contiennent des parcelles biréfringentes. Ces grains impurs furent éliminés un à un à l'aide d'une aiguille, et j'ai obtenu ainsi, pour l'analyse II une substance d'une pureté parfaite.

Analyses de la cryolithionite par M. CHR. CHRISTENSEN.

	I	II	Composition calculée (Li ₃ Na ₃ Al ₂ F ₁₂)
	Matière non purifiée	Matière purifiée	
Aluminium	14,60	14,46	14,55
Sodium	19,57	18,83	18,57
Lithium	4,94	5,35	5,66
Fluor	—	60,79	61,22
Perte au feu . . .	—	0,36	—
Total		99,79	100,00

Pour la détermination des alcalis et de l'aluminium la substance a été mise à digérer à chaud avec de l'acide sulfurique; le précipité d'alumine a été redissout et précipité de nouveau quatre fois de suite pour bien débarrasser l'alumine des sulfates. Les alcalis ont été dosés collectivement sous la forme de sulfates neutres et le lithium a été déterminé par méthode indirecte. Dans ce but on a déterminé l'acide sulfurique par le chlorure de baryum; mais pour débarrasser le sulfate de baryum de la lithine, ce précipité a été fondu avec du carbonate de soude. Le carbonate de baryum formé par ce procédé a été lavé et, ensuite, le baryum a été précipité de nouveau à l'état de sulfate. — Le fluor a été déterminé à l'état de fluorure de silicium à l'aide du fluoromètre d'OTTEL.

La perte au feu est due, au moins partiellement, aux inclusions liquides. Elle a été déterminée en fondant le minéral: à la température de fusion on n'observe aucune destruction de ce composé. —

La composition chimique de la cryolithionite se trouve donc exprimée par la formule $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$. Cette formule peut être déduite de celle de la cryolite (Na_3AlF_6) en remplaçant la moitié du sodium par le lithium. D'autre part, l'accord des résultats obtenus par l'analyse de la substance pure avec la composition calculée, d'après la formule indiquée, nous montre que la cryolithionite ne doit pas être interprétée comme un mélange de cryolite et d'un fluorure Li_3AlF_6 . La même conclusion peut être tirée des propriétés cristallo-

graphiques de la cryolithionite, qui diffèrent tout à fait de celles de la cryolite, ainsi que de la facilité avec laquelle la cryolithionite recristallise par voie sèche aussi bien que par voie aqueuse (v. ci-dessous).

Solubilité dans l'eau.

JOHNSTRUP a trouvé que la cryolite est soluble dans l'eau pure à la température ordinaire (un gramme de cryolite se dissout dans 2730 grammes d'eau à 12 degrés centigrades¹). Quant à la cryolithionite j'ai trouvé que sa solubilité est encore plus grande.

Pour déterminer la solubilité avec quelque exactitude j'ai opéré de la manière suivante. Environ un gramme de la cryolithionite a été réduit en poudre assez grosse (la poussière impalpable, qui est invisible dans l'eau, fut éliminée par décantation pour éviter les fautes dans la filtration). La poudre ainsi obtenue fut traitée au bain-marie, pendant 50 heures, avec environ 250 centimètres cubes d'eau distillée. On a eu soin d'agiter fréquemment le liquide. Après refroidissement, on a laissé reposer pendant 24 heures à 18 degrés; ensuite le liquide a été filtré et j'ai évaporé au bain-marie, dans une capsule de platine, 200 centimètres cubes de la solution. La capsule contenant le résidu fut ensuite desséchée à 100 degrés et pesée. Pour contrôler, on a fait la même opération avec 200 centimètres cubes d'eau distillée.

J'ai obtenu comme résultat qu'un gramme de cryolithionite se dissout dans 1350 grammes d'eau pure à 18 degrés.

Par évaporation rapide, la solution aqueuse de la cryolithionite donne un résidu isotrope, composé de cristaux trop petits pour être déterminés. Afin d'obtenir des cristaux de dimensions assez grandes pour se prêter à l'examen au microscope, j'ai abandonné la solution aqueuse à un repos

¹ J.-F. JOHNSTRUP, Kryolithens Forekomst i Grønland. Skandinav. Naturforskere 12. Møde i Stockholm 1880, p. 250.

prolongé dans un cristalliseur ouvert, et, au bout de trois semaines, j'ai recueilli de petits cristaux nettement développés. Ces cristaux ont environ 0,04 mm de diamètre. Ce sont des cubes réguliers et isotropes; leur indice de réfraction ne diffère guère de celui de l'eau.

La cryolithionite cristallise donc en cubes de sa solution aqueuse à la température ordinaire.

Fusibilité.

Chauffée dans le matras la cryolithionite décrépite avec violence et fond très facilement en un liquide incolore. Chauffé au rouge vif, le minéral fondu commence à se désagréger en dégageant une fumée épaisse.

Grâce à l'obligeance de M. H.-J. HANNOVER, j'ai pu disposer du four électrique du Laboratoire des Essais de l'État (Copenhague) pour déterminer avec exactitude le point de fusion de la cryolithionite. M. FISCHER-MÖLLER, qui a fait un grand nombre d'expériences avec ce four, a eu la bonté de m'assister à cette occasion. Le four est muni du pyromètre thermo-électrique de LE CHATELIER¹.

Nous avons trouvé, M. FISCHER-MÖLLER et moi, que la cryolithionite fond à la température d'environ 710 degrés centigrades; le ramollissement se manifeste à une température un peu moins élevée (environ 700°). Pour comparer, nous avons fait la même expérience avec la cryolite; le point de fusion de ce minéral est d'environ 920°, mais la poudre de la cryolite commence déjà à se souder à environ 870°.

L'examen microscopique de la masse, obtenue par le refroidissement de la cryolithionite fondue, nous apprend que la cryolithionite recristallise par fusion. En effet, le produit obtenu par fusion est entièrement cristallin; observé en plaques minces, il présente de belles arborisations rectangulaires d'une substance incolore et isotrope.

¹ Pour la description du four, voir Nordisk Tidsskrift for Lørvare- og Stenindustri, Copenhague, nos des 15 et 31 octobre 1902.

Gisement.

La cryolithionite n'a été trouvée qu'à Ivigtut dans le Groenland méridional; les échantillons proviennent tous de la partie S.-O. de la grande carrière de cryolite, où ils ont été extraits à une profondeur de 30 ou 40 m. Ce minéral se présente exclusivement sous la forme de grands dodécaèdres rhomboïdaux (v. ci-dessus), entourés d'une masse de cryolite relativement pure. Dans celle-ci, aussi bien que dans la cryolithionite elle-même, on trouve parfois la sidérite, la blende, la chalcoppyrite et le quartz en cristaux assez bien développés.

J.-F. JOHNSTRUP (op. cit.) a reconnu que le gîte de cryolite d'Ivigtut est d'origine éruptive; le même auteur a remarqué aussi que les agents minéralisateurs ont dû jouer un rôle important dans la formation de ce gîte, et que l'ensemble des minéraux qui accompagnent la cryolite présente une analogie notable avec l'association minérale, caractéristique des amas stannifères ordinaires¹. La découverte de la cryolithionite rend cette analogie encore plus frappante, car le lithium est un constituant assez commun des amas stannifères².

Résumé et conclusions.

La cryolithionite est une espèce minérale nouvelle qui se trouve associée à la cryolite, près d'Ivigtut en Groenland. Les cristaux appartiennent au système cubique; leur forme ordinaire est celle du dodécaèdre rhomboïdal (110), mais les cristaux artificiels, obtenus de la solution aqueuse du minéral, sont des cubes (100). Il y a des clivages assez marqués suivant le dodécaèdre (110).

¹ L'extraction de la cryolite, pendant ces dernières années, a fourni une nouvelle preuve de la nature éruptive de la cryolite: on a trouvé, au milieu de celle-ci, plusieurs grands fragments de granite tout à fait isolés de la roche encaissante; le plus grand de ces fragments avait une longueur de 4,2 mètres. La zone extérieure des fragments ainsi qu'une zone étroite de la roche encaissante a été transformée en greisen.

² Récemment, M. CHN. CHRISTENSEN a constaté à l'aide du spectroscope que la cryolite ordinaire contient des traces de lithium.

La cryolithionite est incolore; sa réfringence est à peu près la même que celle de l'eau (pour les valeurs exactes, voir p. 4). Dureté 2,5—3; densité 2,777—2,778. La solubilité dans l'eau (p. 8) est plus grande que celle de la cryolite; la température de fusion (p. 9) est de beaucoup inférieure à celle de la cryolite. La cryolithionite recristallise sans difficulté, non seulement par l'évaporation de la solution aqueuse, mais aussi par le refroidissement du minéral fondu. La composition de ce minéral est exprimée par la formule $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$.

La cryolithionite est le minéral le plus riche en lithium qu'on ait trouvé jusqu'ici; c'est ce qui ressort du tableau suivant où se trouvent indiquées les teneurs en *lithine* des minéraux qui en contiennent plus de 3 pour 100 (les pourcentages, à l'exception de celui de la cryolithionite, sont empruntés au manuel de M. E.-S. DANA [1892]).

Teneur maxima en Li_2O
fournie par l'analyse

Cryolithionite $\text{Li}_3\text{Na}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ (Li 5,35)	11,4
Eucryptite $\text{LiAlSi}_4\text{O}_4$	10,9
Amblygonite LiAlFPO_4	9,8
Triphylite LiFePO_4	9,4
Lithiophilite LiMnPO_4	9,3
Polyolithionite	9,1
Spodumène $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	7,6
Lépidolite	5,9
Cryophyllite	5,0
Pétalite $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	4,2
Zinnwaldite	3,4.

Au point de vue chimique, la cryolithionite offre beaucoup d'analogies avec la cryolite; on est donc surpris de constater que, dans leurs propriétés cristallographiques, ces deux minéraux ne présentent que de très faibles relations mutuelles. Il est vrai que, nonobstant leur faible degré de symétrie, les cristaux ordinaires de la cryolite ont un aspect qui rappelle le

cubooctaèdre, et les différences entre les angles de cette dernière forme et les angles correspondants des cristaux de cryolite ne sont pas trop grands (2 degrés au plus), mais dans le clivage il n'y a pas de ressemblances, la cryolithionite ayant des clivages suivant le dodécaèdre rhomboïdal tandis que les plans de clivage de la cryolite forment entre eux des angles voisins de 90°. Il faut donc supposer que les réseaux moléculaires des deux minéraux sont tout à fait différents.

S'il y a très peu d'analogie au point de vue cristallographique, entre la cryolite et la cryolithionite, il y en a beaucoup plus entre ce dernier minéral et les grenats. Dans le groupe des grenats, les clivages suivant le dodécaèdre rhomboïdal sont souvent très imparfaits, mais il existe des variétés dont les clivages sont très nets; tel est le cas, par exemple, pour la sodalite qui, d'après M. BRÖGGER, doit être rangée avec les grenats. En réalité, la concordance, non seulement de système cristallin et de forme habituelle mais aussi de clivage, entre les grenats et la cryolithionite, ne doit pas être regardée comme accidentelle: nous avons affaire ici à des rapports entre la forme cristalline et la composition qui rappellent la relation connue de la calcite au nitrate de sodium. Pour démontrer l'analogie dans la composition atomistique de la cryolithionite d'un côté et dans celle des grenats de l'autre, il suffit de citer les formules empiriques:

